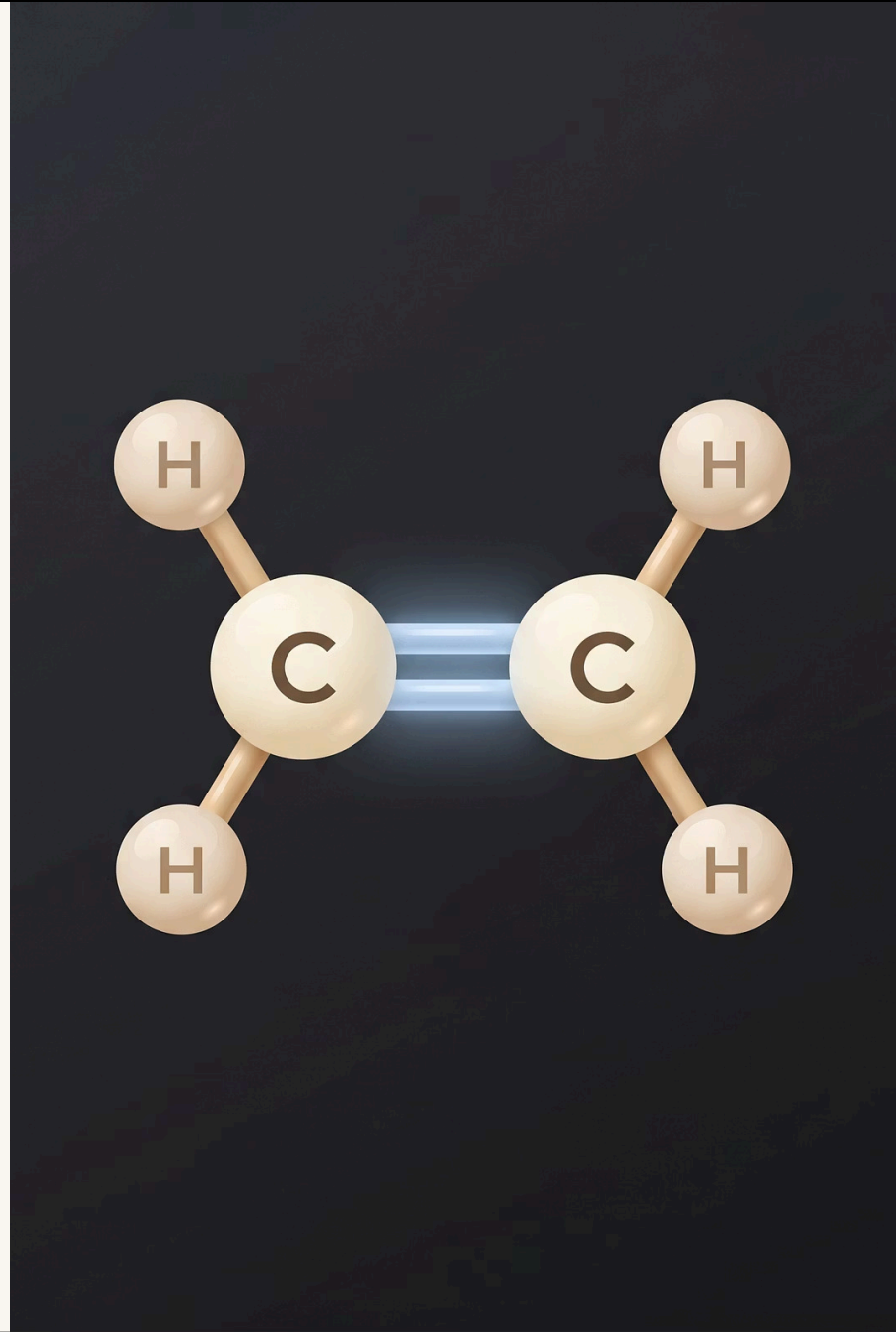
Alkenler Nasıl Yapılır?

Ders Sunumu

Teradigma



Önce Şunu Düşün...

Bir meyvenin olgunlaşması, plastik şişenin hammaddesi, gözünün ışığı algılaması...

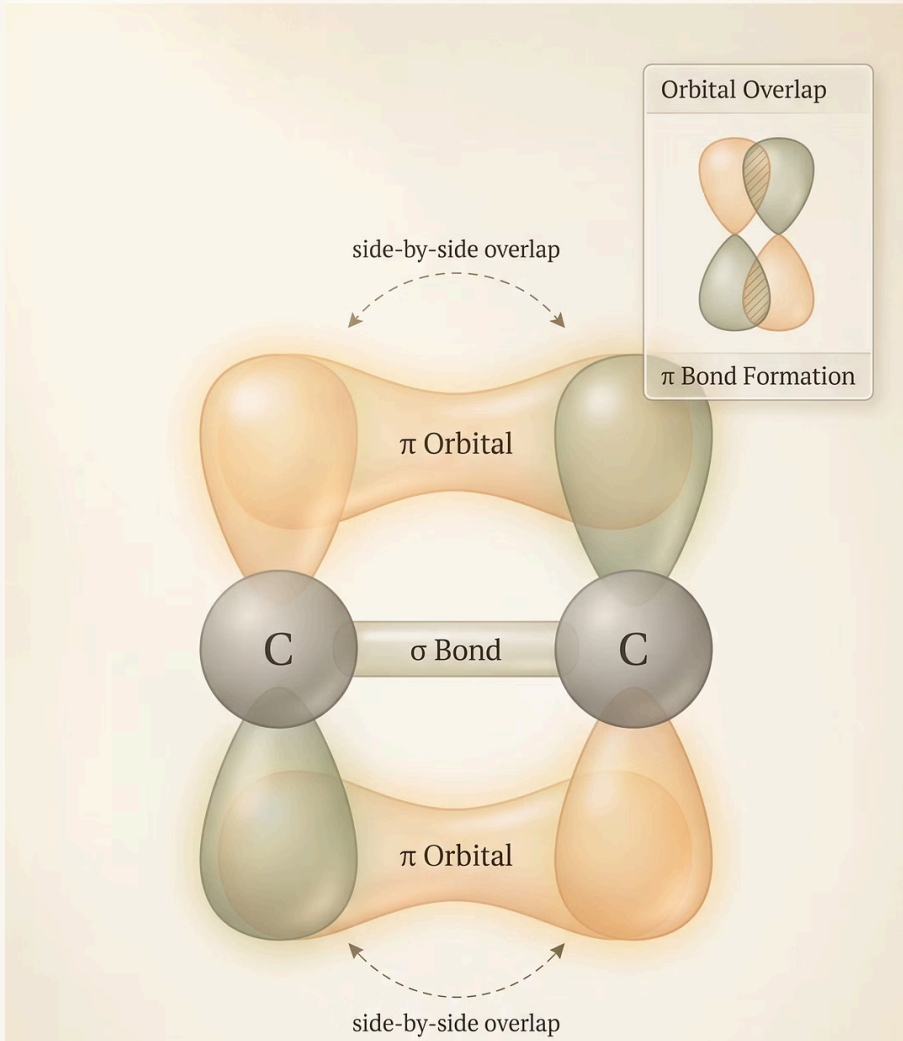
Bunların hepsinin arkasında **alken** adı verilen bir molekül ailesi var.

Peki bu moleküller nasıl inşa edilir?

Alken Nedir?

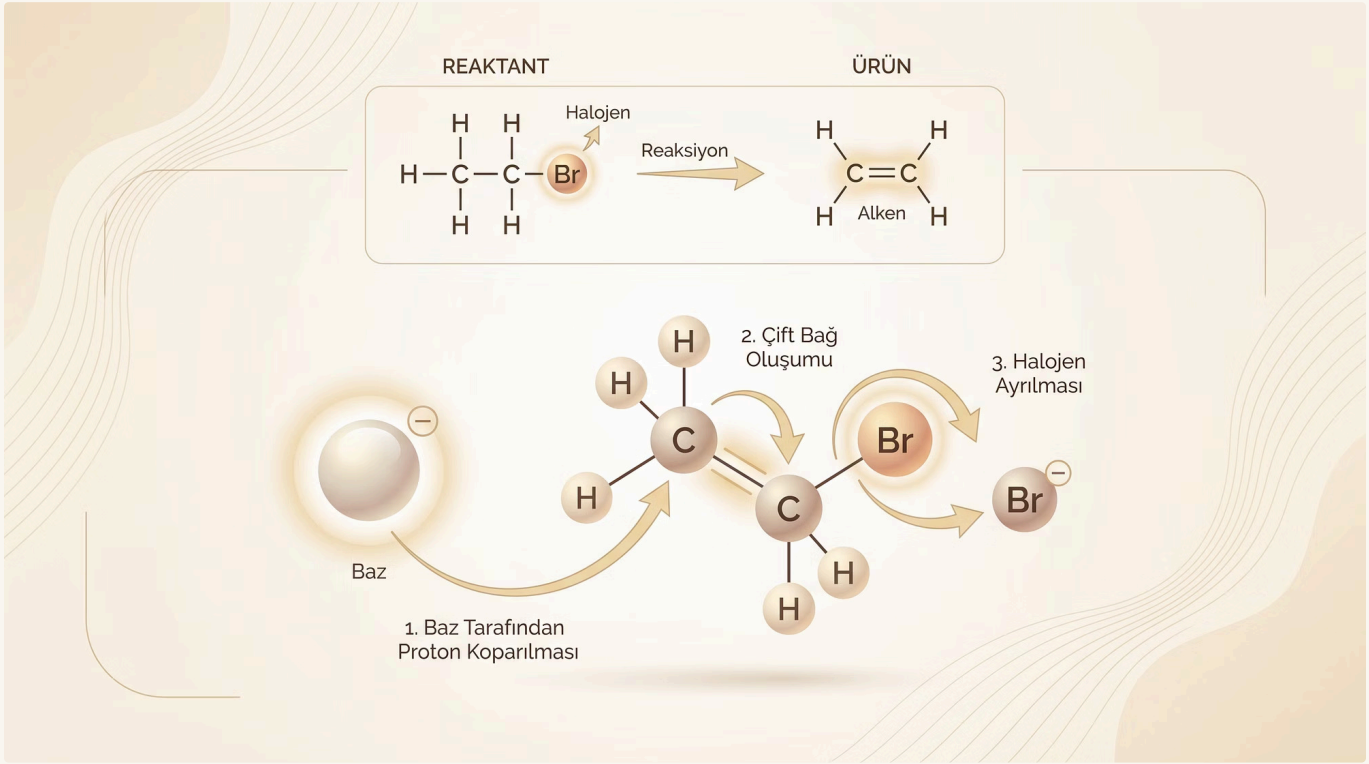
- İki karbon atomu arasında **çift bağ** (pi bağı) bulunan moleküllerdir
- Bu çift bağ, molekülü daha reaktif ve geometrik olarak kısıtlı hale getirir
- Alkenler; doymuş moleküllerden (alkoller veya alkil halojenürler gibi) atom gruplarının **uzaklaştırılmasıyla** elde edilir

> Düşün: Düz bir tahta parçasından oynayan bir menteşe yapmak gibi — bazı parçalar çıkarılır, yeni bir hareket kabiliyeti kazandırılır.



Carbon–Carbon Double Bond (C=C)
σ & π Bonds.

İki Ana Yöntem



Dehidrohalojenasyon

Alkil halojenürden (R-X) bir hidrojen ve bir halojen atomunun uzaklaştırılması

Dehidratasyon

Alkolden su molekülünün (H_2O) çekilmesi

Her iki yöntemde de ortak prensip şudur: belirli atom grupları ayrılır, geride **çift bağ** kalır.

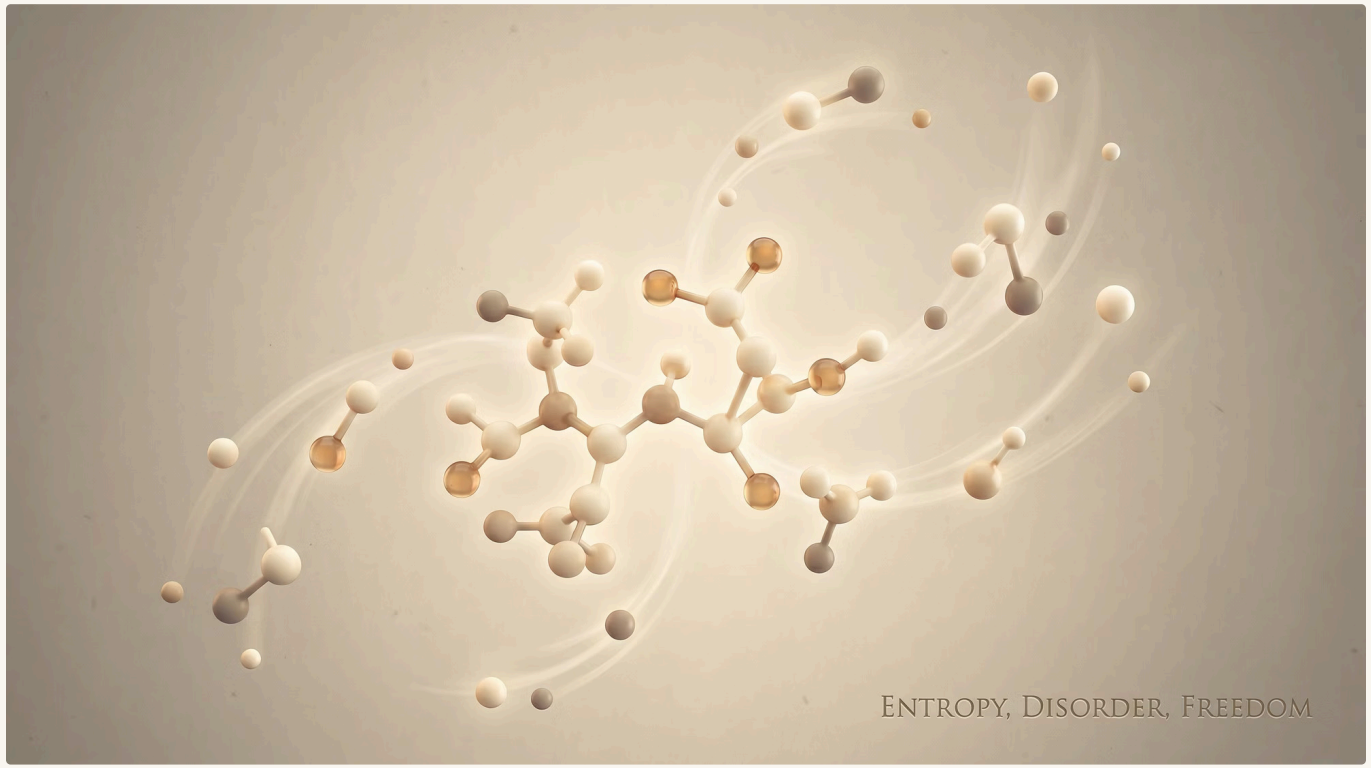
Reaksiyon Neden Gerçekleşir? — Enerji Dengesi

Eliminasyon reaksiyonları genellikle **ısı alan** (endotermik) süreçlerdir.

- Kırılan C-H ve C-X bağları, oluşan çift bağdan **daha güçlüdür**
- Bu yüzden dışarıdan enerji (ısı) verilmeden reaksiyon başlamaz

> Kapıyı açmak için bir kuvvet gerektiği gibi, bu reaksiyonun başlaması için de bir enerji "anahtarı" gerekir.

Entropi: Özgürlüğe Meyil



Peki enerji pahalıysa bu reaksiyon nasıl gerçekleşir?

- Tek büyük molekülden **iki veya üç küçük molekül** açığa çıkar
- Molekül sayısı artar → sistemin düzensizliği (entropisi) artar
- Sıcaklık yükseldikçe bu düzensizlik artışı, enerji maliyetini **bastırır** ve reaksiyon yürür

> Madde, yasaya uyduğunda "hayır" diyemez — şartlar sağlandığında reaksiyon kaçınılmaz hale gelir.

Dehidrohalojenasyon — İki Farklı Mekanizma

Alkil halojenürden alken elde etmenin iki yolu vardır:

E2 Mekanizması

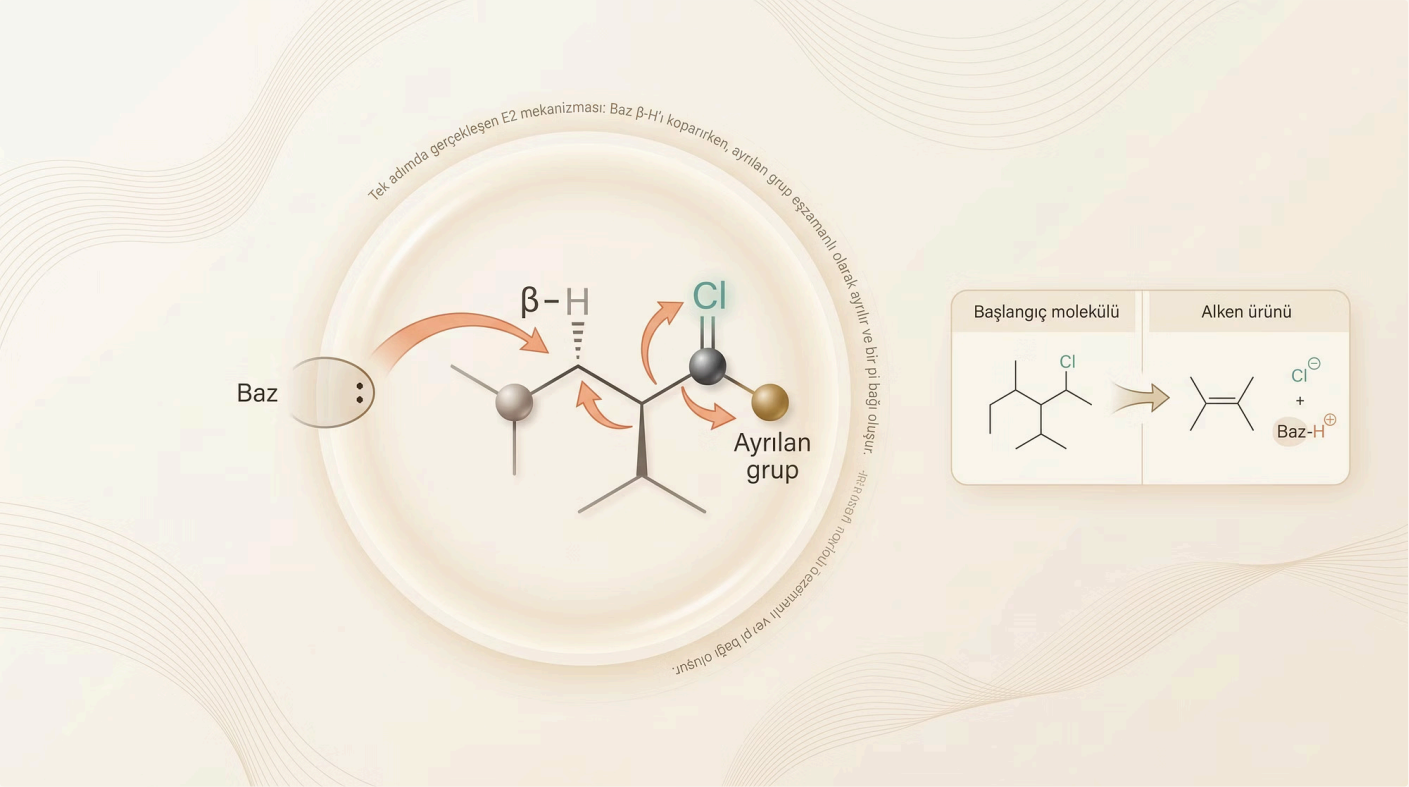
Her şey tek anda, eş zamanlı gerçekleşir

E1 Mekanizması

İki aşamalı, ara ürünlü bir süreçtir

Bu iki yol, atomların zamanlama ve geometri konusundaki hassasiyetini farklı biçimlerde ortaya koyar.

E2 Mekanizması — "Tek Nefes" Reaksiyon



Üç olay **aynı anda** gerçekleşir:

> Sanki bir orkestrada üç enstrüman tam aynı anda aynı notayı çalar — tek bir geçiş hali, hiç ara ürün yok.

01

Proton Kopması

Baz, β-karbonundaki protonu çeker

02

Halojen Ayrılması

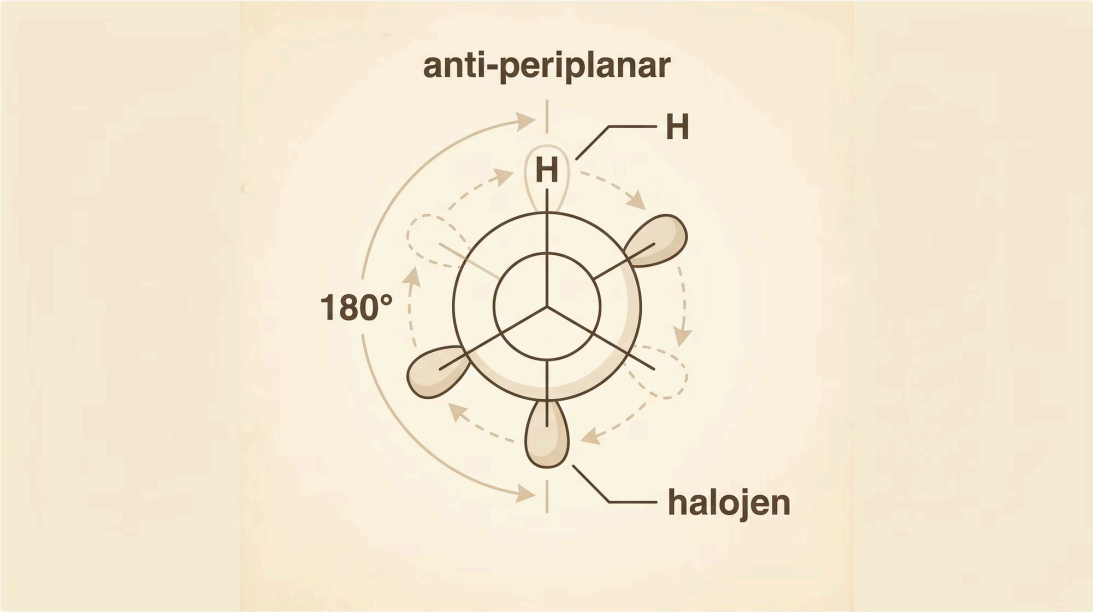
Halojen atomu, bağ elektronlarını alarak ayrılır

03

Pi Bağı Oluşumu

C-H bağındaki elektronlar iki karbon arasına akarak pi bağını oluşturur

E2′nin Sırrı: Anti-Periplanar Geometri



E2 reaksiyonu için **katı bir geometrik kural** gereklidir:

180° Zıt Konum

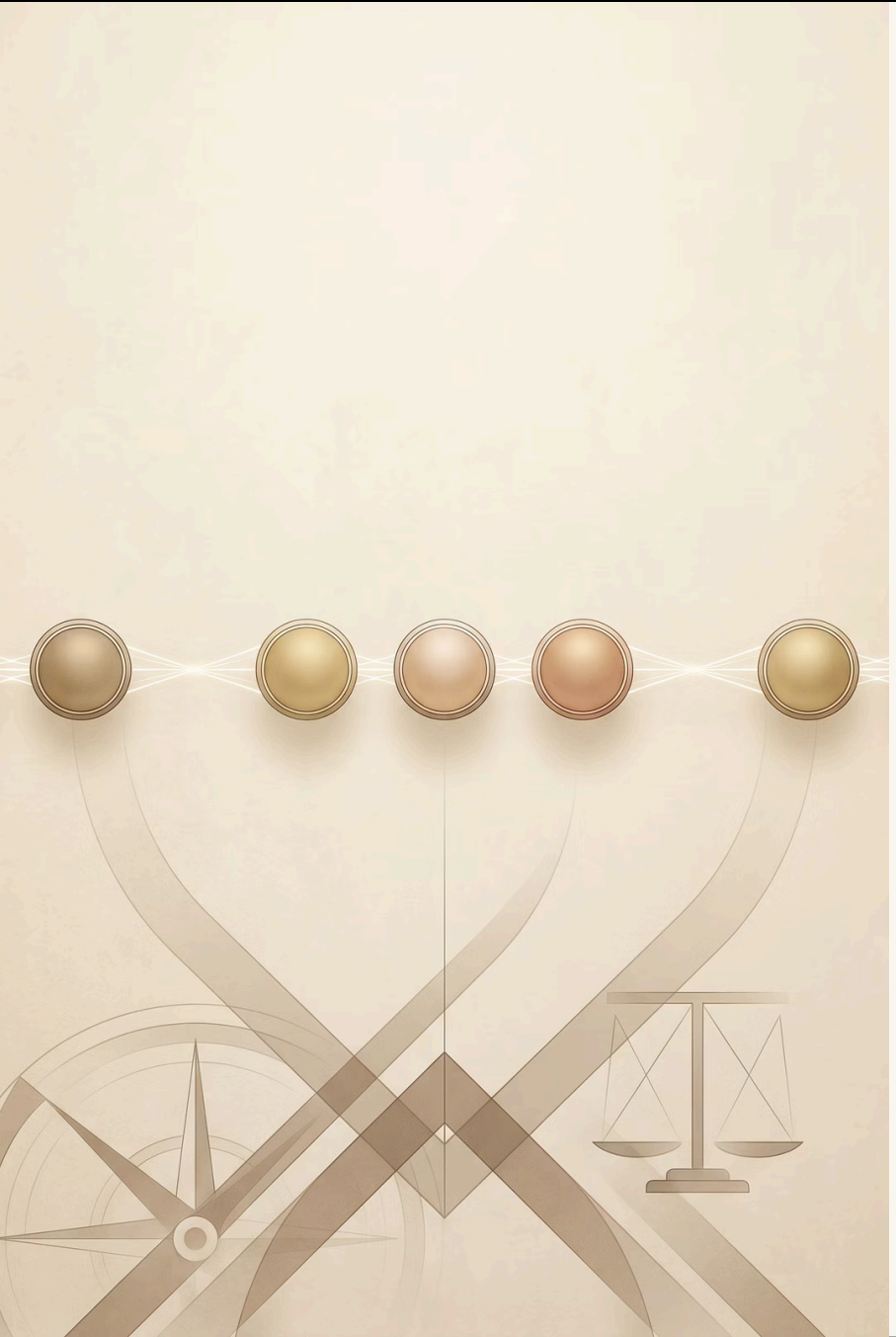
Kopacak hidrojen ile ayrılacak halojen, birbirine tam **180 derece** zıt konumda olmalıdır

Orbital Hizalanması

C-H bağının orbitali ile C-X bağının karşıt-bağ orbitali **paralel ve aynı düzlemde** hizalanır

Pi Bağı Kurulumu

Ancak bu hizalamada orbital örtüşmesi gerçekleşir ve pi bağı kurulabilir



180 Derece Olmadan Reaksiyon Yok

> Şunu bir düşün: Görme, duyma, hesap yapma yetisi olmayan atomlar, reaksiyona girebilmek için tam 180 derecelik bir açıya dizilmek **zorunda**. Bu geometrik zorunluluk kime ait?

- Atomların kendi iradesiyle değil, kendilerine yüklenmiş bir kanuna **itaatle** hareket ettiğini gösterir
- Madde bu kurala şaşmaz biçimde uyar — yasanın dışına çıkamaz

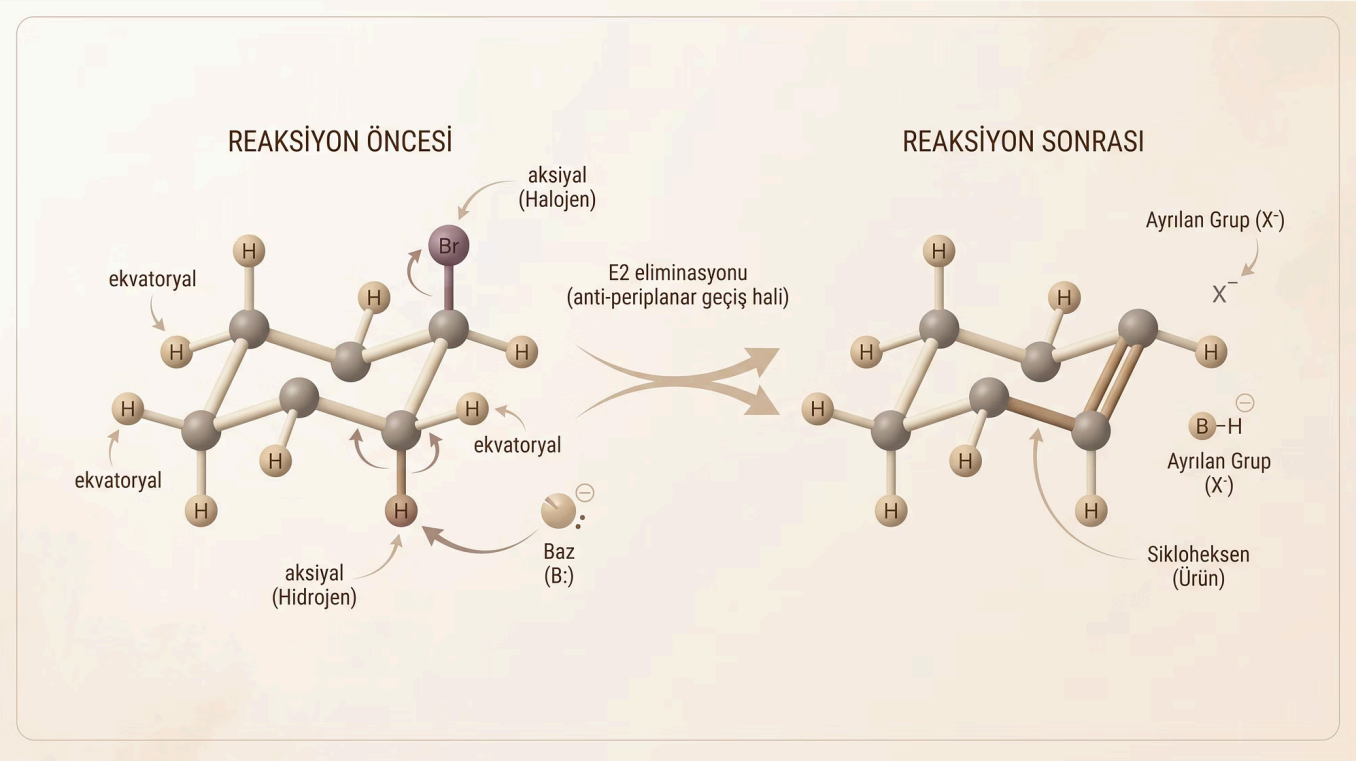
Döteryum İzotop Etkisi — Kanıtı Laboratuvarda

E2 mekanizmasının eş zamanlı yapısı deneyle doğrulanmıştır:

- Koparılacak hidrojen yerine daha ağır izotopu **döteryum (D)** yerleştirilirse
- C-D bağını kırmak C-H bağını kırmaktan daha zordur
- Reaksiyon hızı belirgin biçimde düşer: kH / kD yaklaşık **7 kat** fark gösterir

> Bu veri, bağın kopmasının reaksiyonun **hız belirleyici** adımı olduğunu kanıtlar.

Siklohekzanda Geometrik İtaat



Halkalı moleküllerde anti-periplanar kural daha da belirginleşir:

Aksiyel Konum ✓

E2 eliminasyonu için hem halojen hem de komşu β-hidrojen **aksiyel (dikey)** konumda olmalıdır

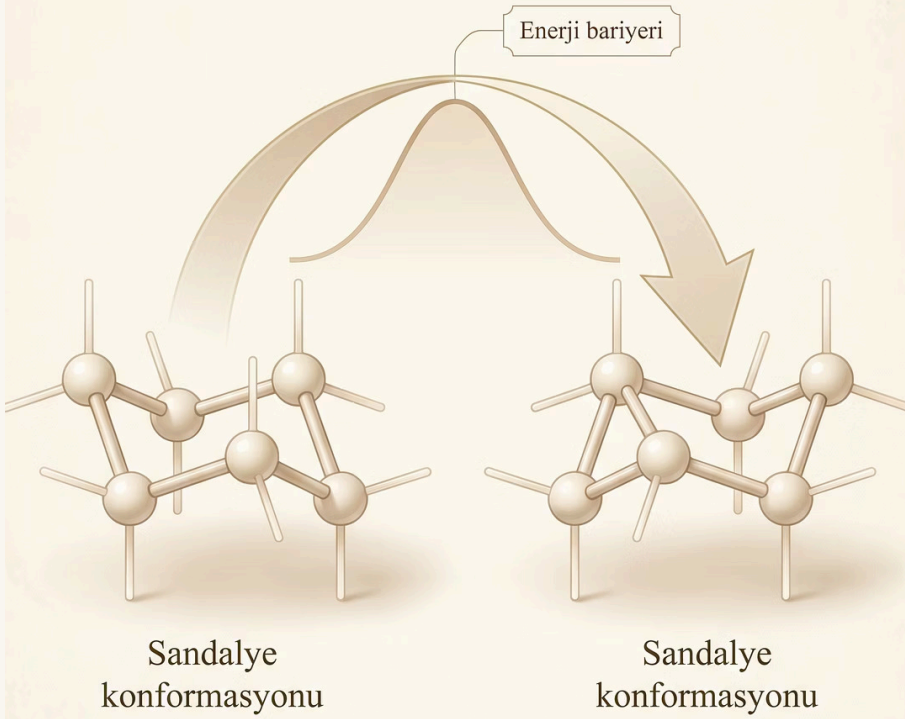
Ekvatoryal Konum ☒

Halojen ekvatoryal konumdaysa — baz ne kadar güçlü olursa olsun — reaksiyon gerçekleşmez

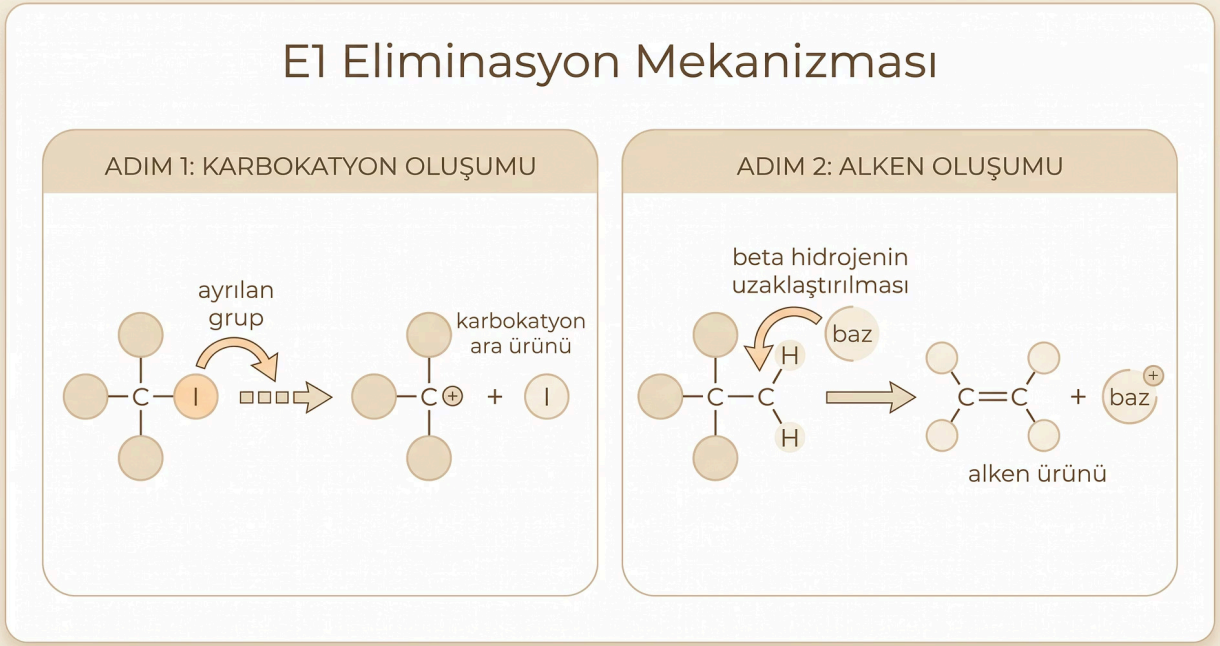
Sandalye Çevrimi: Geometri İçin Bedel Ödemek

- Molekül, reaksiyona girebilmek için **enerji harcayarak** şekil değiştirir
- "Sandalye çevrimi" ile ekvatoryal konumdaki halojen aksiyel konuma geçer
- Ancak bu doğru geometriye ulaşıldığında reaksiyona "izin" verilir

> Moleküller canı istediği gibi davranmıyor — uzay-geometri yasalarıyla sınırlandırılmış bir program çizgisinde hareket ettiriliyor.



E1 Mekanizması — İki Aşamalı Süreç



E1 mekanizması, zayıf bazların varlığında ve özellikle **üçüncül (3°) alkil halojenürlerde** gözlenir.

1

1. Aşama (Yavaş)

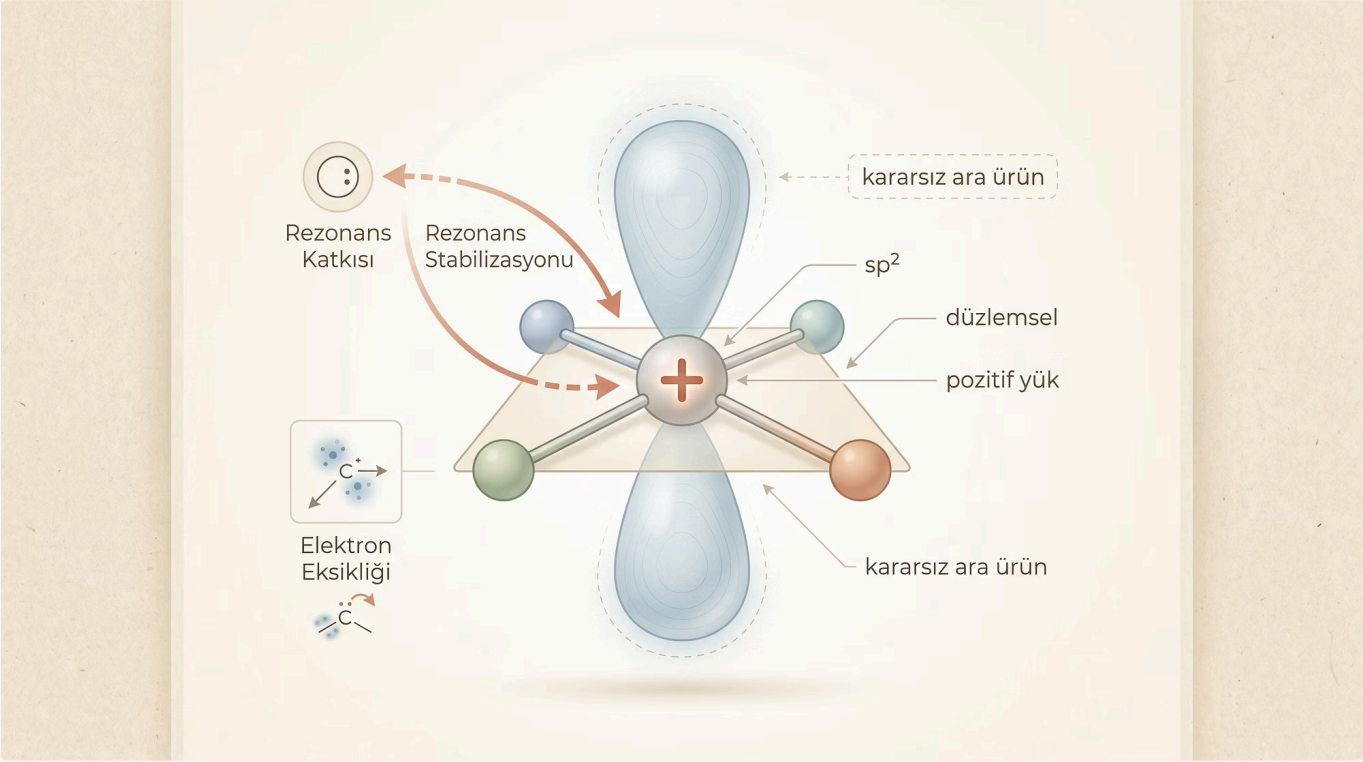
Halojen, bağ elektronlarını alarak ayrılır → pozitif yüklü **karbokasyon** kalır

2

2. Aşama (Hızlı)

Ortamdaki zayıf bir baz, karbokasyondan protonu koparır → alken oluşur

Karbokasyon: Kararsız Bir Ara Ürün



Elektron eksikliği olan, pozitif yüklü bu karbon, yüksek enerjili ve kararsız bir yapıdır.

Düzlemsel Yapı (sp^2)

E2'deki gibi anti-periplanar zorunluluğu yoktur

Yeniden Düzenlenme

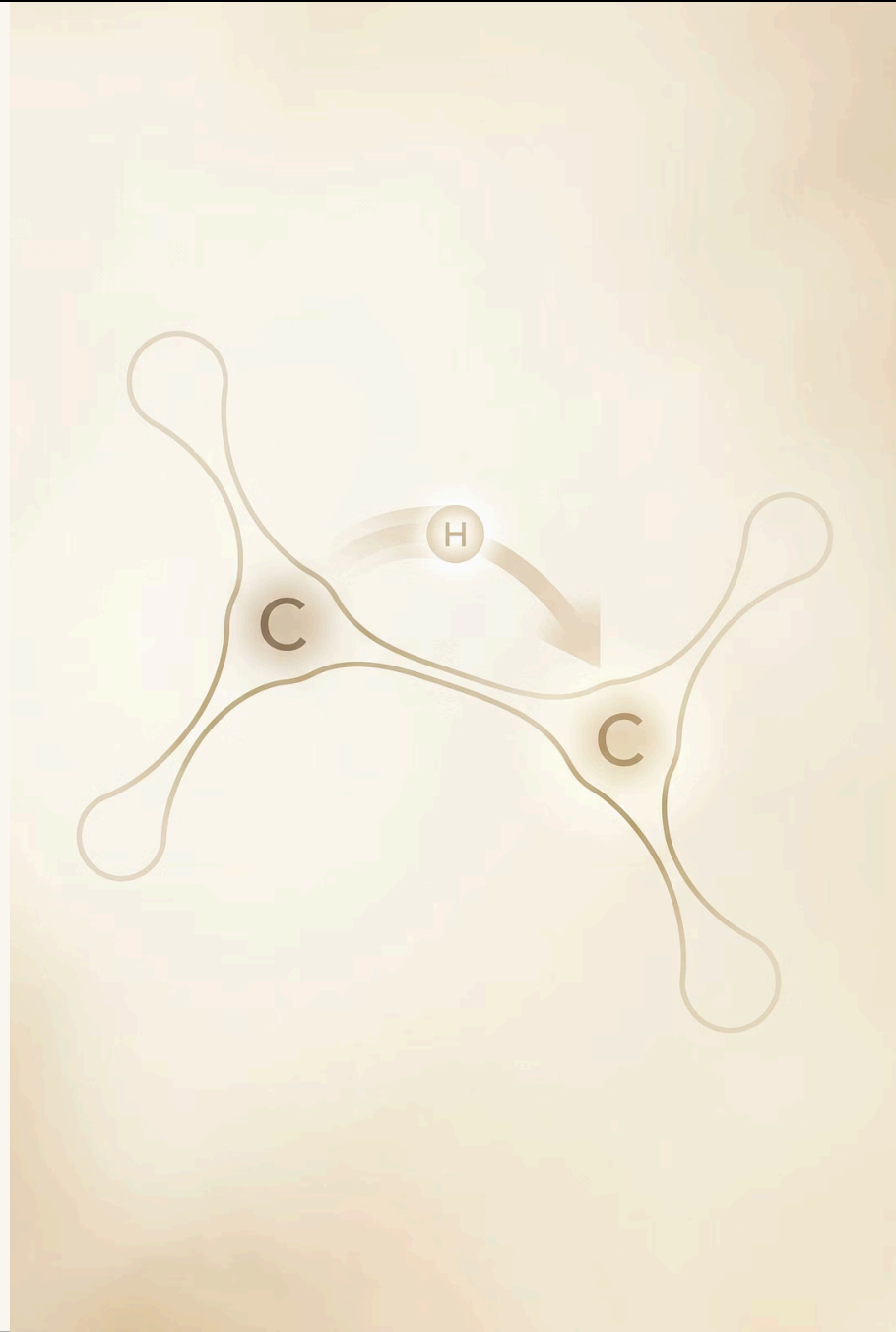
Karbokasyon hızla kararlı hale geçmek için **yeniden düzenlenme** gösterebilir

Yeniden Düzenlenme: Kararlılık Arayışı

E1 reaksiyonlarında karbokasyon daha kararlı bir konuma "göç edebilir":

- Komşu karbondan bir **hidrür iyonu (H:⁻)** veya **metil grubu (CH_3:⁻)** pozitif merkeze göç eder
- Bu göç, molekülü daha kararlı (üçüncül karbokasyon gibi) bir yapıya taşır

> Madde, kararsızlık halinden kaçıp sükunete (kararlılığa) erişmek için adeta programlanmıştır — bu bir tercih değil, bir zorunluluktur.



Hangi Alken Oluşur? — Zaitsev Kuralı

Bir molekülde birden fazla β-hidrojeni varsa, **hangi çift bağ** oluşacak?

Zaitsev Kuralı: Genellikle daha **kararlı** olan alken ana ürün olarak oluşur

- Kararlılık, çift bağa bağlı alkil grubu sayısıyla artar: dörtlü > üçlü > ikili > tekli
- Alkil grupları, elektronlarını pi bağıyla paylaşarak (hiperkonjugasyon) onu destekler

Hofmann Ürünü — Hacim Her Şeyi Değiştirir

Kural her zaman Zaitsev ürününü vermez:

01

Hacimli Baz

Kullanılan baz çok büyük ve hacimliyse (örn. potasyum tert-bütoksit), kalabalık iç bölgelere yaklaşamaz

02

Uç Bölge Tercihi

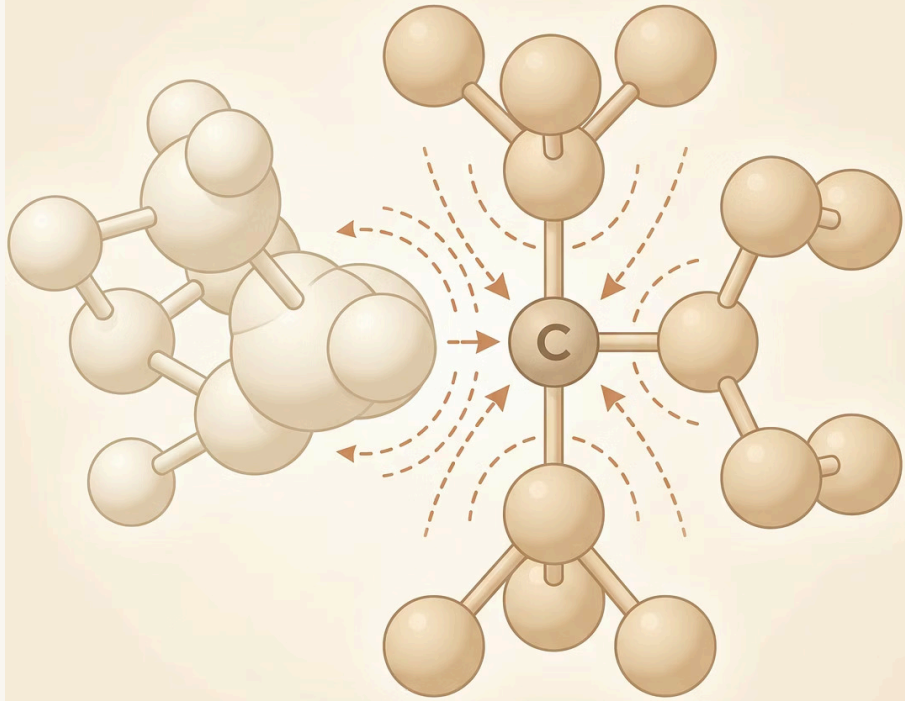
Mecburen molekülün **uç kısımlarındaki** daha az engellenmiş hidrojenleri koparır

03

Hofmann Ürünü

Sonuç: daha az kararlı olan **Hofmann ürünü** oluşur

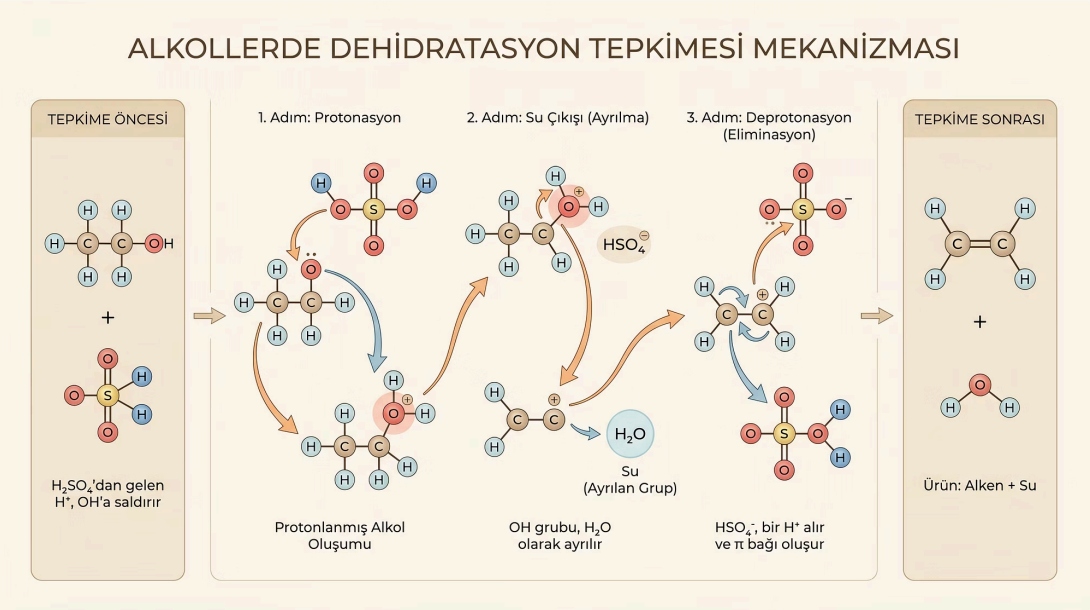
> Maddenin fiziksel yapısı (hacim), kimyasal sonucu belirliyor — yasanın kendisi değişmez ama şartlar farklı sonuçlar doğurur.



E2 ve E1: Karşılaştırma

Özellik	E2	E1
Zamanlama	Eş zamanlı	İki basamaklı
Ara ürün	Yok	Karbokasyon
Geometri şartı	Anti-periplanar (180°) zorunlu	Özel şart yok
Yeniden düzenlenme	Gözlenmez	Mümkündür
İzotop etkisi	Belirgin (kH/kD ≈ 7)	Genellikle gözlenmez

Dehidratasyon — Su ile Alken Elde Etmek



Alkollerden su çekilerek alken elde edilmesi hem biyolojik sistemlerde hem endüstride kullanılır.

01

Protonlanma

Asidik ortamda, alkolün –OH grubu protonlanır ve $–OH_2^+$ olarak suya dönüşür

02

Su Ayrılması

Su, kararlı ve nötr bir yapı olduğu için molekülden ayrılmaya çok yatkındır

03

Asit Katalizörü

Geleneksel yöntemde sülfürik asit (H_2SO_4) gibi güçlü asitler kullanılır

Modern Dehidratasyon Yöntemleri

Lewis Asitleri

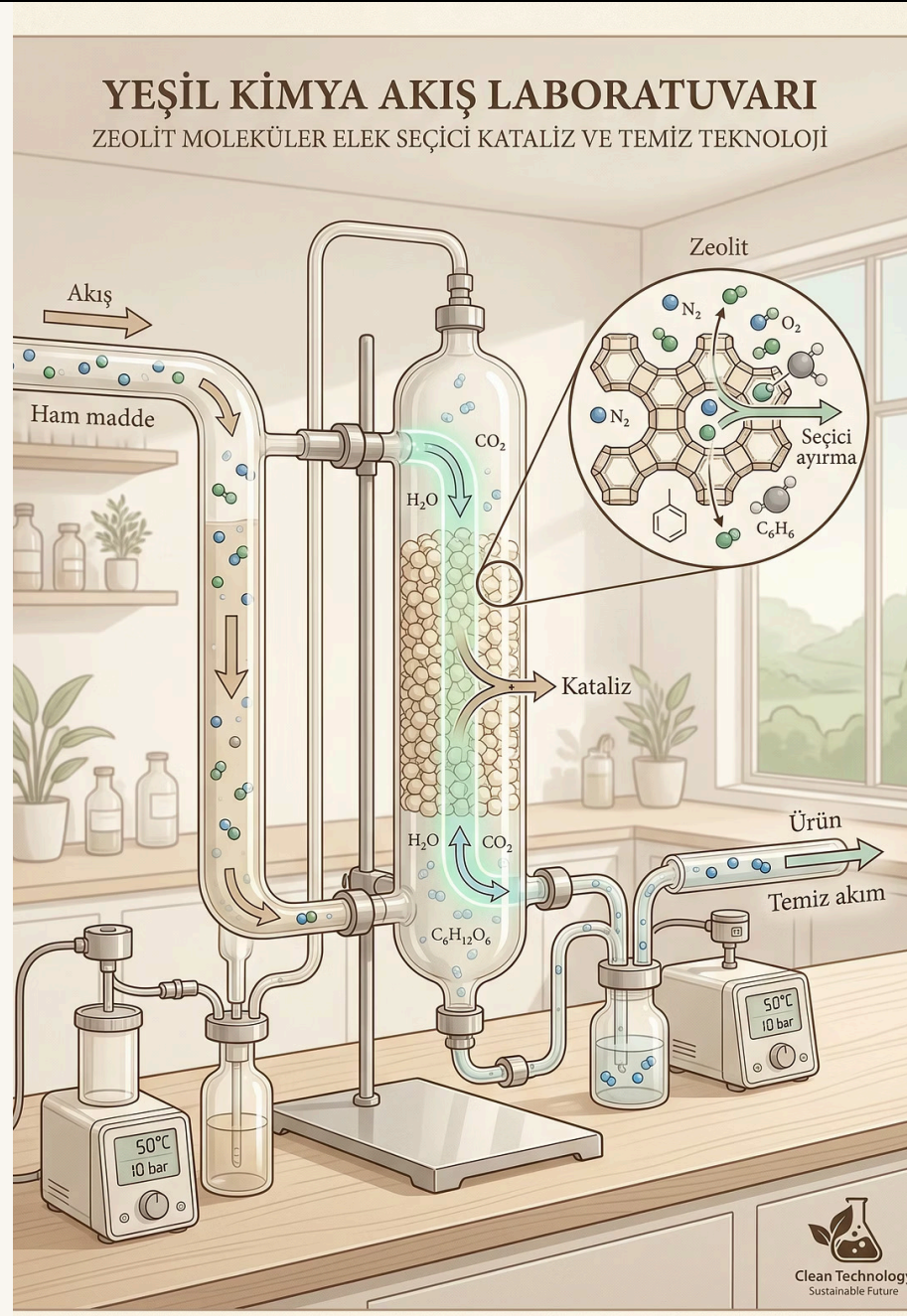
Hafniyum ve Titanyum triflatlar: Alkolün oksijen atomuna bağlanarak onu aktifleştirir; daha düşük sıcaklıkta yüksek verim sağlar

Akış Kimyası

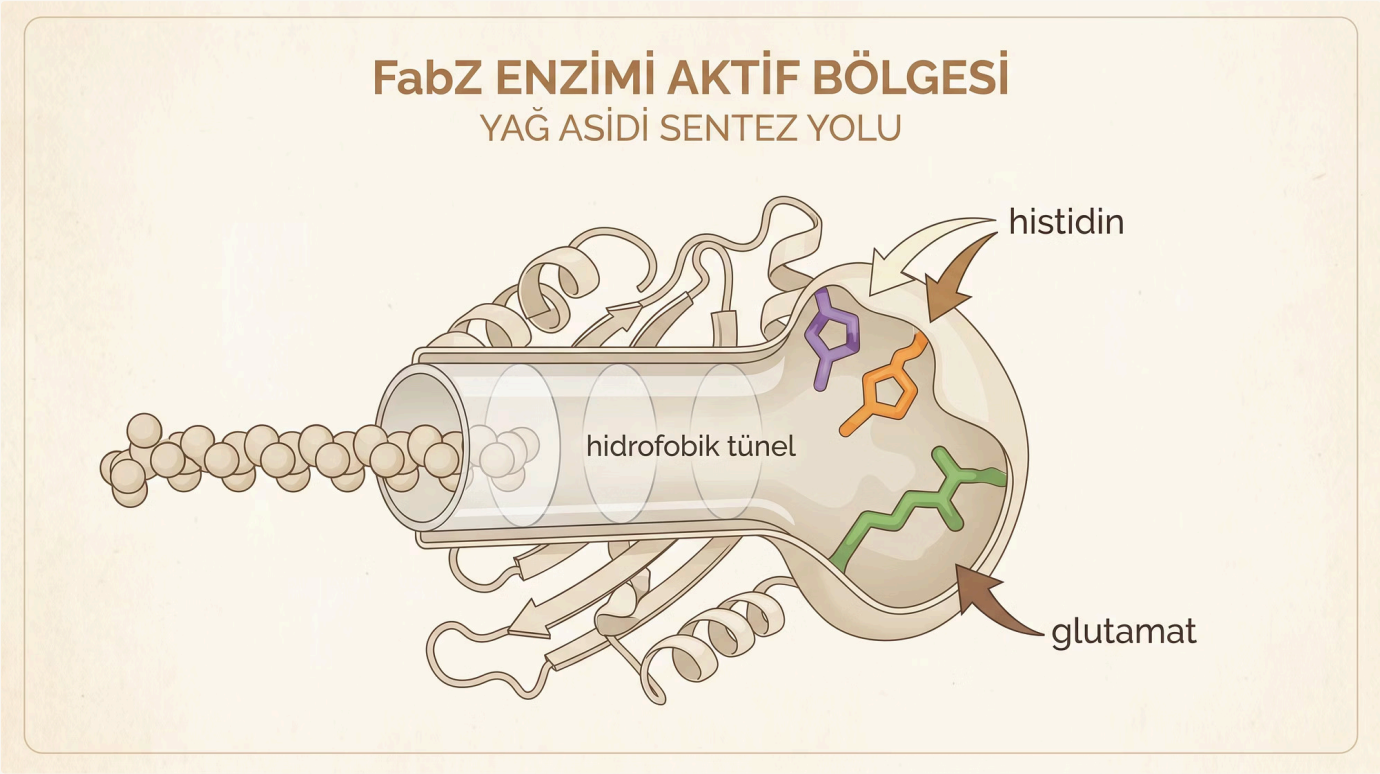
Maddelerin sürekli aktığı ince kanallar içinde reaksiyon gerçekleşir; yan ürünler önlenir

Zeolitler ve Killer

Gözenekli yapılarıyla sadece belirli boyuttaki molekülleri içeri alır — adeta birer **moleküler elek**



Biyolojik Sistemlerde Eliminasyon — FabZ Enzimi



Laboratuvarda yüksek sıcaklık gerektiren bu işlemler, hücrede **37°C'de** gerçekleştirilir.

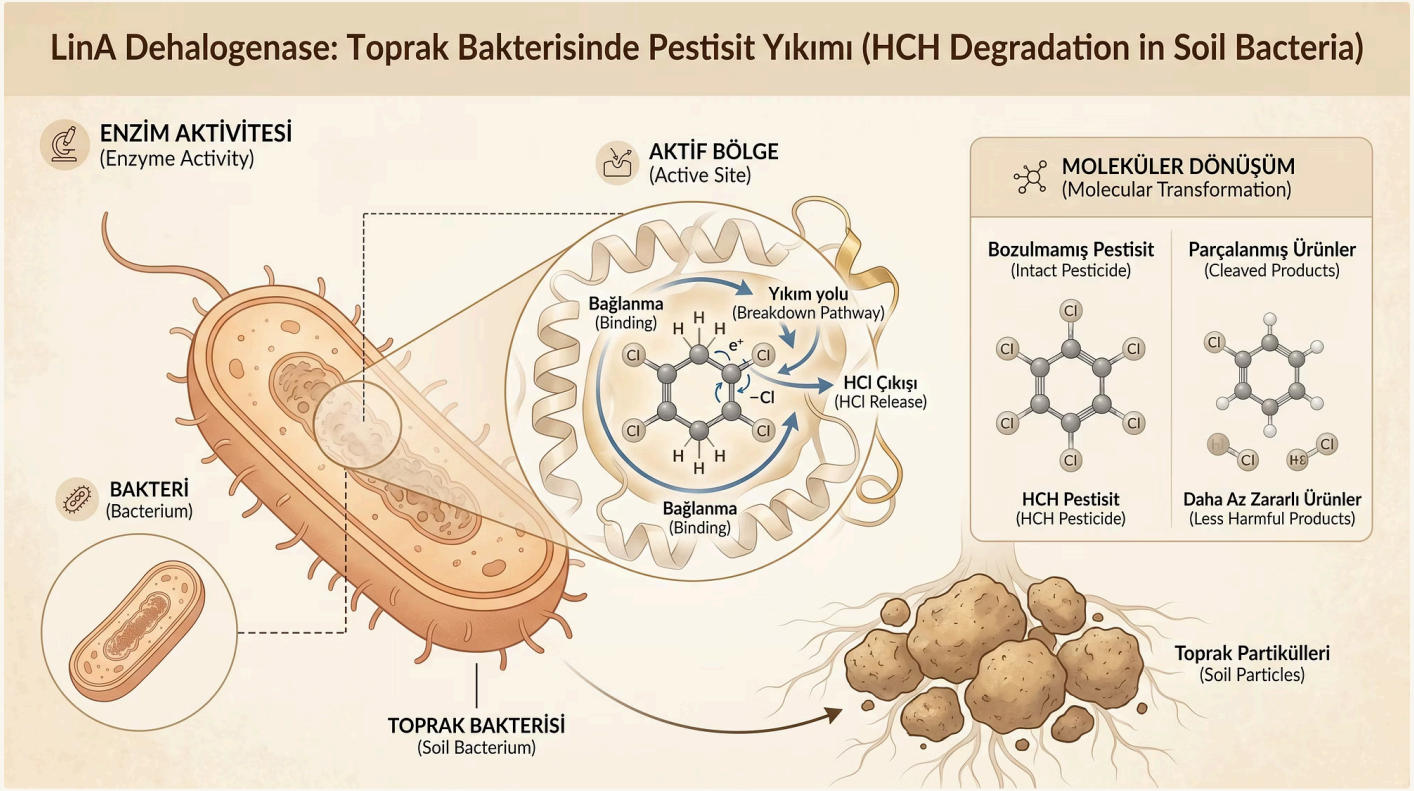
FabZ enzimi, yağ asidi sentezinde görevlidir:

→ Substratı **hidrofobik bir tünele** hapseder

→ Tünelin girişindeki Tirozin ve Fenilalanin amino asitleri molekülü sabit tutar

→ Aktif bölgedeki Histidin ve Glutamat, proton transferini milisaniyeler içinde ve **hatasız** gerçekleştirir

LinA Dehalojenazı — Doğanın Temizlik Sistemi



Toprak bakterilerinde bulunan LinA enzimi, çevresel kirletici olan HCH böcek ilacını parçalar:

> Cansız protein zincirleri, geometri bilgisine sahipmişçesine davranıyor. Bu sistem kendiliğinden mi kuruldu?

HCl Eliminasyonu

HCH molekülünden HCl eliminasyonu yapar

Geometrik Zorlama

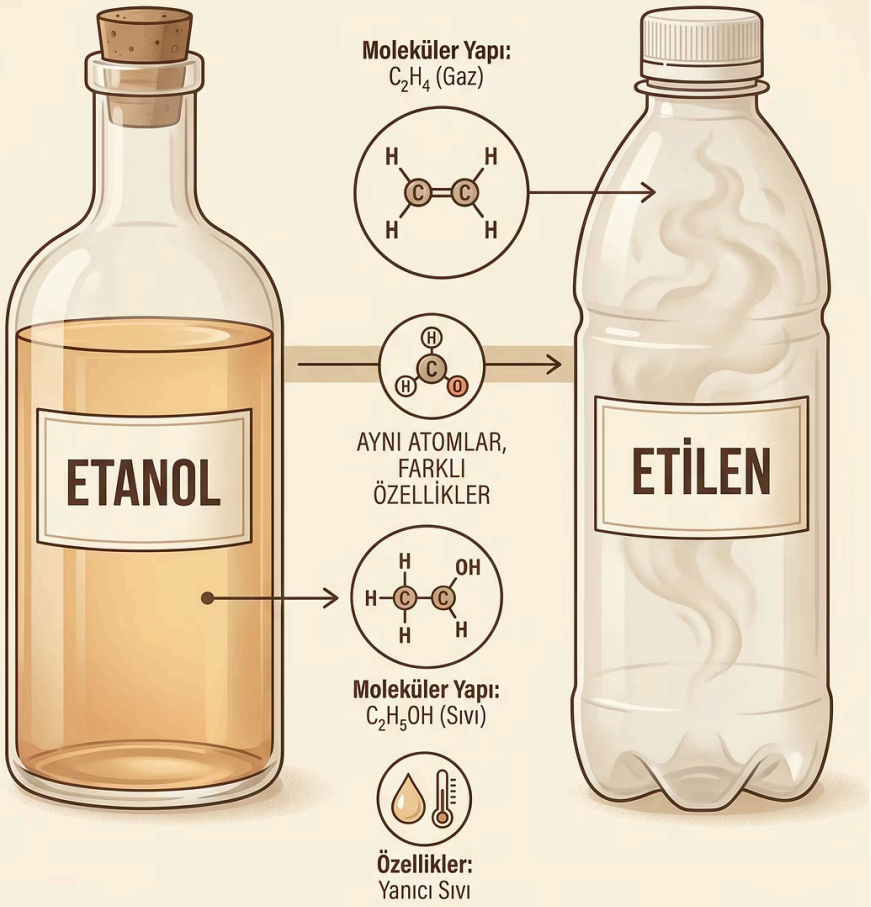
Enzim, substratı E2 reaksiyonu için gereken **anti-periplanar geometriye** zorlayarak bağlar

Hız Artışı

Bu geometrik zorlamayla reaksiyon **milyonlarca kat** hızlanır

Biyolojik ve Endüstriyel Sistemler

Sistem	Örnek	Çalışma Prensibi
Enzimatik	FabZ	Substratı tünelde hapseder; His/Glu ile proton transferi hatasız yönetilir
Çevresel	LinA	HCH′yi anti-periplanar geometriye zorlayarak reaksiyonu hızlandırır
Lewis asidi	Hafniyum triflat	Oksijeni aktifleştirir; düşük sıcaklıkta yüksek verim
Katı asit	Zeolit ZSM-5	Moleküler elek: boyuta göre seçici



Hammadde ve Sanat: Etanol ve Eten

Etanol ile eten arasındaki fark yalnızca bir su molekülüdür (H_2O) — ama sonuçlar tamamen farklıdır:

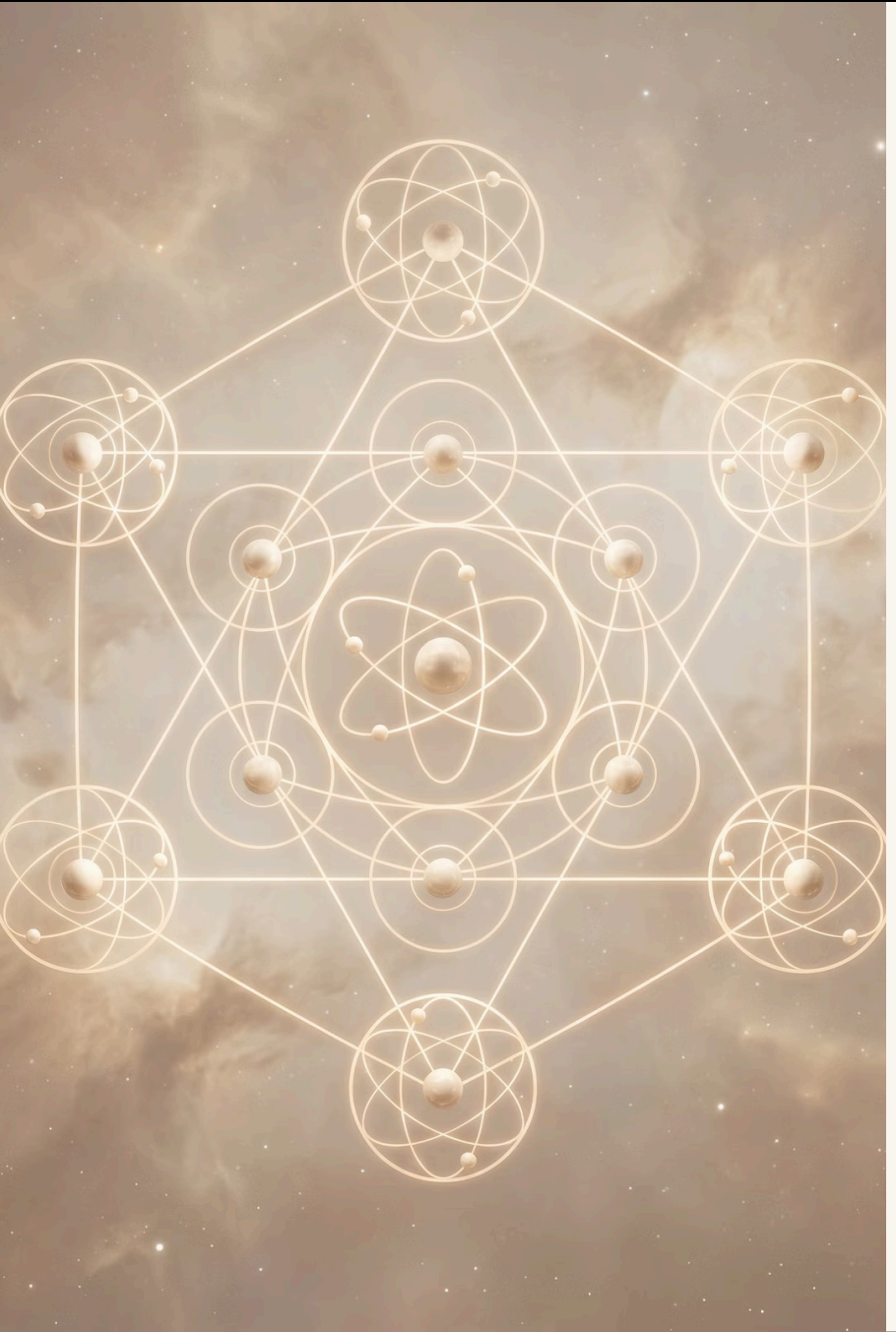
Etanol

Sıvı, suda çözünür, sinir sistemini etkiler, antiseptiktir

Eten

Gaz, meyvelerin olgunlaşmasını tetikler, plastiklerin (polietilen) hammaddesidir

> Aynı atomlar, yalnızca diziliş ve bağ yapısı değiştirilerek birbirinden tamamen farklı özellikler taşıyan yapılara dönüştürülüyor. Özellikler atomların özünden gelmiyor — onlara **verilmiş**.



Tefekkür Noktası

Şuursuz, kör ve sağır atomlar:

- Reaksiyona girmek için tam **180 derecelik** bir açıya dizilmek zorunda
- Gerekirse enerji harcayıp şekil değiştirerek bu geometriyi sağlıyor
- Hücre içinde vücut sıcaklığında, hatasız ve isabetli biçimde çalışıyor

> Bu geometrik zorunluluk, bu termodinamik itaat, bu enzimatik hassasiyet — bunlar kime ait? Madde, kendisine konulan kanuna boyun eğiyor. Peki o kanunu koyan kim?

Özet: Eliminasyon Reaksiyonlarının Dili

E2

Eş zamanlı, anti-periplanar zorunluluk, ara ürün yok

E1

İki basamaklı, karbokasyon ara ürünü, yeniden düzenlenme mümkün

Zaitsev / Hofmann

Hangi alkenin oluşacağını termodinamik ve sterik yasalar belirler

Dehidratasyon

Alkolden su çekilerek alken — enzimlerden endüstriyel katalizörlere kadar her ölçekte işletilen hassas bir sistem

> Her mekanizma, her geometrik zorunluluk, her enzimatik hassasiyet: maddenin başıboş bırakılmadığının, aksine her hareketi belirlenmiş ölçülere göre tanzim edildiğinin nişanesidir.